

Japan Patent Office  
Patent Publication Gazette

Patent Publication No. 59-028223  
Date of Publication: July 11, 1984  
International Class(es): C08L 67/02, 69/00  
(C08L 67/02, 51/00)  
(C08L 67/02, 73/00)  
(C08L 67/02, 57/00)  
(C08L 69/00, 51/00)  
(C08L 69/00, 73/00)  
(C08L 69/00, 57/00)

(17 pages in all)

---

Title of the Invention: Reinforced Multiphase Thermoplastic Compound  
Patent Appln. No. 51-58016  
Filing Date: May 21, 1976  
Priority Claimed: Country: U.S.A.  
Filing Date: May 23, 1975  
Serial No. 580,514  
Inventor(s): Bennett Noah Epstein  
Applicant(s): E. I. Du Pont de Nemours and Company

(transliterated, therefore the  
spelling might be incorrect)

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-28223

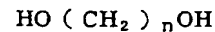
⑤ Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭公告 昭和59年(1984) 7月11日
C 08 L 67/02		6911-4 J	発明の数 1
69/00		6911-4 J	
/(C 08 L 67/02			
51/00)			
(C 08 L 67/02			
73/00)		8319-4 J	
(C 08 L 67/02			
57/00)			
(C 08 L 69/00			
51/00)			
(C 08 L 69/00			
73/00)		8319-4 J	
(C 08 L 69/00			
57/00)			

(全17頁)

1

2

⑭強化多相熱可塑性組成物



⑮特 願 昭51-58016  
 ⑯出 願 昭51(1976) 5月21日  
 ⑰公 開 昭51-144452  
 ⑱昭51(1976)12月11日  
 優先権主張 ⑲1975年 5月23日 ⑳米国 (US) ⑳  
 580514  
 ㉑発 明 者 ベネット・ノア・エプスタイン  
 アメリカ合衆国デラウェア州 10  
 19809 ウイルミントン・ノースヒ  
 ルズ・ハノーヴァー・ロード 509  
 ㉒出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニモ  
 アス・アンド・カンパニー  
 アメリカ合衆国デラウェア州ウイ 15  
 ルミントン・マーケットストリー  
 ト1007

㉓代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

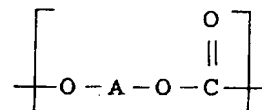
㉔参考文献

特 公 昭45-26225 (JP, B1) 20  
 特 公 昭47-17909 (JP, B1)  
 特 公 昭48-8348 (JP, B1)  
 特 開 昭48-54158 (JP, A)  
 特 開 昭48-96646 (JP, A)  
 特 開 昭49-41442 (JP, A)  
 米国特許 3852394 (US, A)

㉕特許請求の範囲

1 (I)(a) 約0.4~4.0dl/gの固有粘度を有する  
 ポリエステル樹脂であつて、炭素原子数8~ 30  
 14個の芳香族ジカルボン酸と、式

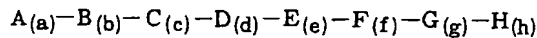
[式中、nは2~10の整数である]  
 のグリコール、ネオペンチルグリコール及びシ  
 クロヘキサジメタノールからなる群より選ば  
 れる少くとも1種のグリコールとから製造され、  
 該酸のモル数の一部分は少くとも1種の炭素  
 原子数8~14個の異なる芳香族ジカルボン酸  
 の50モル%まで及び炭素原子数2~12個の  
 脂肪族ジカルボン酸の20モル%までからなる  
 群より選ばれる少くとも1種の酸と交換されて  
 いてもよいポリエステル樹脂；及び  
 (b) 約0.35~0.75dl/gの固有粘度を有す  
 るポリカーボネート樹脂であつて、式



[式中、Aは2価のフェノールの2価の芳香  
 族基である]  
 の反復構造単位を有するポリカーボネート樹脂、  
 から本質的になる群より選ばれる樹脂を含有す  
 るマトリックス相の60~99重量%と；  
 25 (II) 分岐鎖状及び直鎖状の重合体からなる群より  
 選ばれる少くとも1種のランダム共重合体を含有  
 し、0.01~1.0μの粒径を有し且つマトリッ  
 クス相に接着されている少くとも1種の分散相の  
 1~40重量%  
 とから本質的になり、上記分散相に含有される該  
 少くとも1種のランダム共重合体は約1.0~

3

50000 psi (0.0705~3525 kg/cm<sup>2</sup>) の引張弾性率を有し、該マトリックス樹脂の引張弾性率対該少くとも1種のランダム共重合体の引張弾性率の比が10:1よりも大きく、そして該少くとも1種のランダム共重合体は式



で表わされ、単位AないしHの配列は任意であつてよく、式中、

Aはエチレンの単位であり、

BはCOの単位であり、

Cは(i)炭素原子数3~8個の $\alpha$ ・ $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸、並びに

(ii)炭素原子数1~29個のアルコールとジカルボン酸とのモノエステル；ジカルボン酸の無水物；金属イオンでの中和によりイオン化されたカルボン酸基を有するモノカルボン酸、ジカルボン酸及びジカルボン酸のモノエステルの金属塩；及び重合度が6~24のアミン末端カプロラクタムオリゴマーで中和されたジカルボン酸及びジカルボン酸のモノエステルからなる群より選ばれる上記 $\alpha$ ・ $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の誘導体からなる群より選ばれる不飽和単量体の単位であり、

Dは炭素原子数4~11個の不飽和エポキシドの単位であり、

Eは(i)炭素原子数7~12個のモノカルボン酸及びジカルボン酸からなる群より選ばれるカルボン酸；又は(ii)炭素原子数1~29個のアルコールとジカルボン酸とのモノエステル、ジカルボン酸の無水物、金属イオンでの中和によりイオン化されたカルボン酸基を有するモノカルボン酸、ジカルボン酸及びジカルボン酸のモノエステルの金属塩からなる群より選ばれる上記カルボン酸の誘導体で置換された芳香族スルホニルアジドから窒素を除くことによつて誘導された単位であり、

Fは炭素原子数4~22個の(メタ)・アクリレートエステル、炭素原子数1~20個の酸のビニルエステル、炭素原子数3~20個のビニルエーテル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、及び炭素原子数3~6個のニトリルからなる群より選ばれる不飽和単量体の単位であり、

GはC、D及びEにおいて定義したタイプの反

4

応性基を少なくとも1つ有する単量体でグラフトさせることができる炭素原子数1~12個のペンダント炭化水素鎖及び合計で14個までの炭素原子を有する1~6個の置換基を有していてもよいペンダント芳香族基からなる群より選ばれる少なくとも1個の置換基を有する不飽和単量体の単位であり、そして

HはC、D及びEにおいて定義したタイプの反応性基を少なくとも1つ有する単量体でグラフトさせることができる少くとも1個の追加の不飽和炭素-炭素結合を有する炭素原子数4~14個の直鎖状、分岐鎖状及び環式化合物からなる群より選ばれる不飽和単量体の単位であり、単位AないしHは下記のモル分率：

(a)0~0.95、(b)0~0.30、(c)0~0.5、(d)0~0.5、(e)0~0.5、(f)0~0.99、(g)0~0.99、及び(h)0~0.99

で存在し、該少くとも1種の重合体には単位B、C、D及びEのうちの少なくとも1種が存在し、ただし、単位Aが存在する場合には、単位B、C、D及びEの少なくとも1種に加えて、単位F、G及びHのうちの少なくとも1種もまた存在することを特徴とする強化された多相熱可塑性組成物。発明の詳細な説明

本発明は、熱可塑性組成物に関し、更に詳細には改良された延性又は靱性(toughness)を有するポリカーボネートを含むポリエステル組成物及びそのような組成物の製造法に関する。

未変性熱可塑性ポリエステルは一般に「靱性」であると見做されている。例えばそのようなポリエステルは、良好な伸長；引張り試験で示される如き高破壊エネルギー；高引張り衝撃強さ及び落槍試験、例えばガードナー衝撃試験で示される如き高エネルギー吸収を示す。ポリエステル材料は靱性の1つの観点から見ると全く欠陥があり、クラックの伝播に対する抵抗性が欠けている。この欠陥は成形又は押し出し製品の切欠き脆性、脆性破壊及び時には突発破壊となつて現われる。このポリエステルの延性よりもむしろ脆性による破壊の傾向はその有用性をかなり制限する。樹脂はノッチ付アイゾット試験ASTMD-256-56に従うその延性に対する傾向で特徴づけることができる。標準切欠き半径1.0ミル(0.254mm)の場合、ポリエチレンテレフタレート及びポリブ

5

チレンテレフタレートは約0.3~1 ft·lb/切欠きインチ(1.63~5.43 cm·kg/cm)のノッチ付アイゾット値を有するであろう。ポリカーボネートとして知られているポリエステルは $\frac{1}{8}$ インチ(0.3175 cm)部分において10~15 ft·lbs/切欠きインチ(5.4~8.1 cm·kg/cm)の範囲の値を有するが、切欠き半径が減少し又は厚い試料を用いた場合その値は急激に低下する。

ポリエステルの衝撃強さを改良することに関する従来法は多くがある。種々の添加剤を添加することにより靱性がいくらか改良されてきた。英国特許第1208585号は25重量%のターポリマーをポリエステルに添加することで4.3 ft·lbs/インチのノッチ付アイゾットが達成できることを開示している。しかし英国特許第1208585号は、高靱性を達成するために必要な性質の組合せを認識していなかった。例えば粒径は0.5~10  $\mu$ の範囲であり、粒径があまり小さすぎると、衝撃強さの改良が減少する。更に接着を引き起こす材料は少なくとも1種の重合体を含む相に存在していない。

コープ(Cope)の米国特許第3435093号は、ポリエチレンテレフタレート及び式  $R-CH=CH_2$  (式中Rは水素又は炭素数1~3のアルキル基である)の $\alpha$ -オレフィン及び炭素数3~5の $\alpha$ - $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸のイオン性共重合体の混合物を開示している。但しこの場合イオン性共重合体のカルボン酸基は金属カチオンで0~100%が中和されたものである。コープは上記混合によつて靱性が改良できると述べている。しかしながらコープは、存在する少なくとも1種の重合体が小粒径及び50000(3525)又はそれ以下の引張り強さを有し且つポリエステルの引張り弾性率の該重合体の引張り弾性率の比が10:1より大きい場合にポリエステル組成物の改良された靱性が達成できるということを認識しなかった。

ガンダー(Gander)らの1974年7月15日付米国特許願第488826号は、ポリエチレンテレフタレート/ターポリマー混合物を開示している。この場合ターポリマーは1~5重量%で存在しそしてエチレン少なくとも65重量%を、(1)炭素数1~6の飽和~塩基性脂肪族カルボン酸少なくとも5重量%及び(b)アクリル又はメタクリル酸

6

0.5~10重量%と共に包含する。ターポリマーと混合したポリエチレンテレフタレートは靱性であることが開示されている。しかし粒径、少なくとも1種の重合体の引張り弾性率及び少なくとも1種の重合体及びポリエステルマトリックス樹脂の引張り弾性率の比がある範囲内に保たれている場合に改良された靱性がポリエステルに関して達成できることは開示されていない。

仏国特許第2194741号は100℃以上で溶融するポリエステルとコポリエーテルエステル1.5~90重量%との混合物に関係する。衝撃強さは改良されたと言われる。コポリエーテルエステルはランダム共重合体というよりもむしろブロック共重合体である。靱性を改良するために引張り弾性率、重合体添加物の引張り弾性率の比及び粒径が重要であることは開示されていない。

ポリカーボネートは靱性材料として成形及び押出し部品に対して用いられることが知られている。キム(Kim)の米国特許第3334154号はその例である。しかしながら、上述の如きノッチ付アイゾット試験を用いることによりポリカーボネートの靱性を試験したとき、靱性は切欠き半径の関数であることが発見された。この欠点は本発明による少なくとも1種の重合体がポリカーボネートと共存する場合に実質的に排除できる。

本発明によれば、

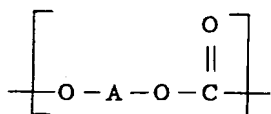
(a) 約0.4~4.0 dl/gの固有粘度を有するポリエステルマトリックス樹脂であり、該ポリエステルが炭素数8~14の芳香族ジカルボン酸及び式



[式中nは2~10の整数である]

のグリコール、ネオペンチルグリコール及びシクロヘキサジメタノールからなる種類から選択される少なくとも1種のグリコールから製造され、該酸のモル数の一部分が少なくとも1種の異なる炭素数8~14の芳香族ジカルボン酸の50モル%まで及び炭素数2~12の脂肪族ジカルボン酸の20モル%までからなる群から選択される少なくとも1種の酸と交換されていてもよい、該ポリエステルマトリックス樹脂;及び  
(b) 約0.35~0.75 dl/gの固有粘度を有する

ポリカーボネートマトリックス樹脂であり、該ポリカーボネートが式



〔式中Aは2価のフェノールの2価の芳香族基である〕

の反復構造単位を有する、該ポリカーボネートマトリックス樹脂、から本質的になる種類から選択されるマトリックス樹脂60～99重量%を含有する1相；及び分岐鎖及び直鎖重合体からなる種類から選択される少くとも1種のランダム共重合体の粒子を含有する少くとも1種の他相1～40重量%、から本質的になり、但し該少くとも1種のランダム重合体が0.01～1.0μの粒径を有し、マトリックス樹脂に接着され、且つ約1.0～50000 psi (0.0705～3525 kg/cm<sup>2</sup>)の引張り弾性率を有し、及びマトリックス樹脂の引張り弾性率の該少くとも1種のランダム共重合体の引張り弾性率に対する比が10：1よりも大きい、強化多相熱可塑性組成物が提供される。

ここに「～から本質的になる」とは、必要とされるマトリックス樹脂少くとも1種のランダム共重合体に加え、強化組成物の基本的及び本質的特性が重大な影響を受けないという条件に他の成分が強化組成物中に存在しうることを意味する。

「分岐鎖及び直鎖の重合体」とは、重合体がそのモジュラスを50000 psi (3525 kg/cm<sup>2</sup>)より大きく増加させ、又は効果的な分散が妨げられる程度までその熔融流れを減少させるような程度に架橋されてないことを意味する。

本発明の他の観点によれば、(A)(1)(a)ポリエステルマトリックス樹脂及び(b)上述の如きポリカーボネート、からなる種類から選択されるマトリックス樹脂60～99重量%、及び(2)少くとも1種のランダム共重合体1～40重量%、を該マトリックス樹脂の融点より約5～100℃高い温度で混合し、及び(B)剪断力により少くとも1種のランダム共重合体を粒径0.01～3.0μで該マトリックス中に分散させ、該少くとも1種の共重合体は該マトリックスに接着され且つ1.0～50000

psi (0.0705～3525 kg/cm<sup>2</sup>)の引張り弾性率を有し、該マトリックスの引張り係数の該少くとも1種のランダム共重合体の引張り係数に対する比は10：1より大きい、ことを含む強化された多相熱可塑性組成物の製造法が提供される。

本発明の強化組成物のマトリックス樹脂として機能する樹脂は技術的に十分知られている。マトリックス樹脂は約0.4～4.0 dl/gの固有粘度を有する上述の如きポリエステル種、約0.35～0.75 dl/gの固有粘度を有する上述の如きポリカーボネート種及び該樹脂の混合物であつてよい。

「ポリエステル樹脂」とは、一般にグリコール及びジカルボン酸又はその反応性誘導体の線状飽和縮合生成物を含む。好ましくは、それらは炭素数8～14の芳香族ジカルボン酸及び式

HO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH〔式中nは2～10の整数〕、ネオペンチルグリコール及びシクロヘキサジメタノールの少くとも1種のグリコールの縮合生成物を含む。芳香族ジカルボン酸の50モル%までは少くとも1種の異なる炭素数8～14の芳香族ジカルボン酸と交換でき及び/又は20モル%までは炭素数2～18の脂肪族ジカルボン酸と交換できる。

好適なポリエステルはフィルム及び繊維形成体として十分公知であり、ウインフィールド

(Whinfield)らの米国特許第2465319号及びペンギリー(Pengilly)の米国特許第

3047539号に概述される方法に従つて製造できる。好適なポリエステルは、ポリエチレンテ

レフタレート；ポリ(1,4-ブチレン)テレフタレート；及び1,4-シクロヘキシレンジメチ

レンテレフタレート/イソフタレート共重合体及び芳香族ジカルボン酸、例えばイソフタル酸、ビス安息香酸、ナフタレンジカルボン酸、例えば1,5-

5-, 2,6-及び2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフエニレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフエニル)メタン、エチレン-

ビス-p-安息香酸、1,4-テトラメチレンビス(p-オキシ安息香酸)、エチレンビス(p-

オキシ安息香酸)、1,3-トリメチレンビス(p-オキシ安息香酸)、及び1,4-テトラメチレンビス(p-オキシ安息香酸)、及び一般式

HO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH〔式中nは2～10の整数〕、例えばエチレングリコール、1,3-トリメチレ

ングリコール、1・4-テトラメチレングリコール、1・6-ヘキサメチレングリコール、1・8-オクタメチレングリコール、1・10-デカメチレングリコール、2・2-ジメチル-1・3-プロパンジオール、1・3-プロピレングリコール、1・4-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール及びシクロヘキサジメタノール、に由来する他の線状単独重合体エステルを含む。上述の如く20モル%までは1種又はそれ以上の脂肪酸例えばアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカジオン酸又は1・4-シクロヘキサジカルボン酸が存在してもよい。ポリエステルは重合体エステルの製造に用いられるグリコールからの副生成物として付随して生成するエーテルを少量含んでいてよいことは理解すべきである。

ポリエステル及びポリカーボネートの固有粘度はトリフルオル酢酸(25)/塩化メチレン(75)100ml中0.32gの濃度として25±0.10℃下に測定される。それは式

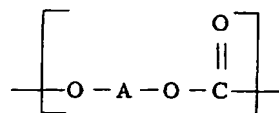
$$\text{固有粘度} = \frac{\ln \frac{\text{溶液の流出時間}}{\text{溶媒の流出時間}}}{C}$$

[上式中、Cは溶液100ml当りの重合体のg数で表わした濃度]

によつて計算できる。用いる粘度計は補正されたオストワルド(Ostwald)-キャノン(Cannon)-フインスケ(Finske)粘度計50番(エースガラス社(Ace Glass Co))である。

本明細書に用いる如き「ポリカーボネート樹脂」とは、2価のフェノールのカーボネート重合体並びにそのような2価のフェノールとグリコール、例えばエチレングリコール又はプロピレングリコールとのカーボネート共重合体、例えば2塩基酸例えばイソフタル酸又はテレフタル酸とのカーボネート共重合体、及びヒドロキシル又は酸末端ポリエステル、例えばネオペンチル及びアジピン酸のヒドロキシル又は酸末端ポリエステルとのカーボネート共重合体をその範囲に含むことを意味する。そのようなポリカーボネート樹脂は2価のフェノールをカーボネート前駆体、例えばホスゲン、ハロホモメート又はカーボネートエステルと反応させることによつて製造しうる。一般的に言えば、

得られるカーボネート重合体は式



[上式中Aは重合体の製造反応に用いられる2価のフェノール、好ましくはビスフェノールAの2価の芳香族基である]

の反復構造単位として定義しうる。好ましくは、ポリカーボネート樹脂は約0.35〜約0.75の固有粘度を有する(p-ジオキサン中30℃下にdl/g単位で測定)。芳香族カーボネート重合体を与えるのに使用しうる2価のフェノールは、官能基として2個のヒドロキシル基を含有し、その各々が芳香族核の炭素原子に直接結合している単核又は多核芳香族化合物である。代表的な2価のフェノールは、2・2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、ヒドロキノ、レゾルシノール、2・2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-ペンタン、2・4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス-(2-ヒドロキシフェニル)-メタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、ビス-(4-ヒドロキシ-5-ニトロフェニル)-メタン、1・1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、3・3-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-ペンタン、2・2'-ジヒドロキシジフェニル；2・6-ジヒドロキシナフタレン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-スルホン、2・2'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4・4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、及び4・4'-ジヒドロキシ-2・5-ジエトキシジフェニルエーテルである。カーボネート重合体を与えるために使用しうる種々の更なる2価のフェノールはゴールドバーグ(Goldberg)の米国特許第

2999835号に開示されている。勿論2種又はそれ以上の異なる2価のフェノールを使用し、或いは上述の如く2価のフェノールをグリコール、ヒドロキシルもしくは酸末端ポリエステル又は2塩基酸と組合せて使用することができる。時にはカーボネート共重合体は単独重合体よりも望ましい。組成物の99重量%程度の多量がマトリックス樹脂からなつていてよいが、好適な組成物は60〜99%、更に好ましくは80〜95重量%のマ

トリックス樹脂を含む。

組成物は少くとも1種のランダム重合体をマトリックス樹脂と組合せることによつて強化されている。「少くとも1種のランダム重合体」とは、マトリックス中に粒径0.01~1 $\mu$ の単一の分離した粒子形で共存する1種又はそれ以上の共重合体及び随時1種又はそれ以上の単独重合体を意味する。但し重合体の混合物又は混合物中の重合体の少くとも1種は次の規準を満足する：

(a) マトリックス樹脂に接着する部位；

(b) 添加された時に約1.0~50000 psi

(0.0705~3525 kg/cm<sup>2</sup>)、好ましくは

約5~20000 psi (0.3525~1410

kg/cm<sup>2</sup>)の範囲の引張り弾性率、なおマトリ

ックス樹脂の引張り弾性率の該少くとも1種のラン

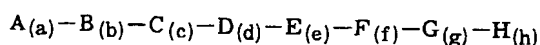
ダム共重合体のそれに対する比が10:1、

好ましくは20:1より大きい。

マトリックス樹脂は組成物中の連続相であり、時々重合体として言及される少くとも1種のランダム共重合体はマトリックス樹脂に接着される軟質分散相の機能を果す。重合体は弾性体であつてよいが、弾性体でない熱可塑性重合体も組成物に使用しうることが発見された。

重合体は分岐鎖でも直鎖でもよく、マトリックス樹脂との反応による以外の架橋がその機能にとつて必ずしも必要でないような組成のものである。なお過度な架橋は事実有害である。

組成物の軟質相として有用な分岐鎖及び直鎖の重合体は式



で表わされ、単量体AないしHの配列がいずれであつてもよく、例えばランダムであつてよい。

但し

Aはエチレンであり；

BはCO<sub>2</sub>であり；

Cは炭素数3~8の $\alpha$ ・ $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸及びそれと炭素数が1~29のアルコールとのモノエステルからなる群から選択される誘導体及び $\alpha$ ・ $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸及びジカルボン酸の無水物及びモノカルボン酸、ジカルボン酸の金属塩及び金属イオンでの中和によつてイオン化されたカルボン酸基を0~100

%有するジカルボン酸のモノエステル及び重合度が6~24のアミン末端カプロラクタムオリゴマーで中和されたジカルボン酸のモノエステルからなる群から選択される不飽和単量体であり；

Dは炭素数4~11の不飽和エポキシドであり；

Eは炭素数7~12を有するモノカルボン酸及びジカルボン酸及び炭素数1~29のアルコールのモノエステルからなる群から選択されるそれらの誘導体及びジカルボン酸及びジカルボン酸の無水物及びモノカルボン酸、ジカルボン酸の金属塩及び金属イオンでの中和でイオン化されたカルボン酸基を0~100%有するジカルボン酸モノエステルからなる群から選択されるカルボン酸で置換された芳香族スルホニルアジドから窒素を除くことによつて得られる残基であり；

Fは炭素数4~22のアクリレートエステル、炭素数1~20の酸のビニルエステル(実質的に残存酸なし)、炭素数3~20のビニルエーテル、及びハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、及び炭素数3~6のニトリルからなる群から選択される不飽和単量体であり；

GはC、D及びEで定義した種類の反応性基を少くとも1つ有する単量体でグラフトさせることができる炭素数1~12のペンダント炭化水素類及び金属炭素数が14の1~6個の置換基を有していてもよいペンダント芳香族基を有する不飽和単量体であり；そして

Hは少くとも1個の連なる非共役不飽和の炭素-炭素結合を有し、C、D及びEに定義した種類の反応性基少くとも1種を含む単量体でグラフトさせることができる炭素数4~14の直鎖、分岐鎖及び環式化合物からなる群から選択される不飽和単量体である。

上述の単量体は次のモル分率で重合体中に存在しうる：

(a) 0~0.95；

(b) 0~0.3；

(c) 0~0.5；

(d) 0~0.5；

(e) 0~0.5；

(f) 0~0.99；

(g) 0~0.99；及び

(h) 0~0.99

但しすべての成分の全量はモル分率1.0である。

14

(a)  $0 \sim 0.9$  ;  
 (b)  $0 \sim 0.2$ 、最も好ましくは  $0.1 \sim 0.2$  ;  
 (c)  $0.0002 \sim 0.2$ 、最も好ましくは  $0.002 \sim 0.05$  ;  
 (d)  $0.005 \sim 0.2$ 、最も好ましくは  $0.01 \sim 0.1$  ;  
 (e)  $0.0002 \sim 0.1$ 、最も好ましくは  $0.002 \sim 0.01$  ;  
 (f)  $0 \sim 0.98$  ;  
 (g)  $0 \sim 0.98$  ; 及び  
 (h)  $0 \sim 0.98$

5

10

15

20

強化された組成物の重合体成分は、標準的な共重合反応又はグラフト反応によつて製造することができる。即ちB、C、D及びEはA、F、G及びHと共重合させてもよく、C、D及びEはグラフト反応で導入してもよい。

25

25

30

35

Dはグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、グリシジルイタコネートなどである。

—175—



リル酸及びエチレン/酢酸ビニル、の混合物；エ  
 チレン/アクリル酸イソブチル/一酸化炭素；エ  
 チレン/メタクリル酸ステアリル/一酸化炭素；  
 エチレン/アクリル酸n-ブチル/一酸化炭素；  
 エチレン/メタクリル酸2-エチルヘキシル/一  
 酸化炭素；エチレン/メチルビニルエーテル/一  
 酸化炭素；エチレン/酢酸ビニル/無水マレイン  
 酸；エチレン/酢酸ビニル/無水マレイン酸のモノ  
 エチルエステル；エチレン/酢酸ビニル/メタ  
 クリル酸グリシジル；エチレン/プロピレン/1・4  
 -ヘキサジエン-g-無水マレイン酸；エチレン/  
 プロピレン/1・4-ヘキサジエン及びエチレン/  
 無水マレイン酸、の混合物；エチレン/プロ  
 ピレン/ノルボルナジエン/1・4-ヘキサジ  
 エン-g-安息香酸スルホニルアジド；エチレン/  
 プロピレン/1・4-ヘキサジエン-g-無水フ  
 タル酸スルホニルアジド；エチレン/プロピレン/  
 1・4-ヘキサジエン及びエチレン/プロピレン/  
 1・4-ヘキサジエン-g-無水マレイン酸、の  
 混合物；エチレン/プロピレン/カプロラクタム  
 のアミン末端オリゴマーで中和された1・4-ヘ  
 キサジエン-g-無水マレイン酸；エチレン/プロ  
 ピレン/1・4-ヘキサジエン/ロジン酸亜鉛  
 で中和した無水マレイン酸；エチレン/プロピ  
 レン/1・4-ヘキサジエン-g-フマル酸；エチ  
 レン/プロピレン/1・4-ヘキサジエン/ノル  
 ボルナジエン-g-無水マレイン酸；エチレン/  
 プロピレン/1・4-ヘキサジエン/ノルボルナ  
 ジエン-g-無水マレイン酸モノエチルエステル；  
 エチレン/プロピレン/1・4-ヘキサジエン/  
 ノルボルナジエン-g-フマル酸；エチレン/プロ  
 ピレン/1・4-ヘキサジエン/メタクリル酸  
 グリシジル；エチレン/プロピレン/1・4-ヘ  
 キサジエン/ノルボルナジエン-g-無水フタル  
 酸スルホニルアジド；エチレン/プロピレン/1・  
 4-ヘキサジエン及びエチレン/無水マレイン酸  
 のモノエチルエステル、の混合物；エチレン/プロ  
 ピレン/1・4-ヘキサジエン及びエチレン/  
 マレイン酸モノブチル、の混合物；エチレン/プロ  
 ピレン/1・4-ヘキサジエン及びエチレン/  
 無水マレイン酸、の混合物；ブタジエン/アクリ  
 ロニトリル及びスチレン/無水マレイン酸、の混  
 合物；スチレン/ブタジエン及びエチレン/無水  
 マレイン酸、の混合物；イソブチレン/イソブレン

レン-g-無水フタル酸スルホニルアジド；ポリ  
 (イソブチレン)-g-無水フタル酸スルホニルア  
 ジド；エチレン/プロピレン/1・4-ヘキサジ  
 エン/ノルボルナジエン及びスチレン/無水マレ  
 イン酸、の混合物；イソブレン/無水フタル酸；  
 天然ゴム及びエチレン/無水マレイン酸のモノエ  
 チルエステル、の混合物；アクリル酸ブチル/フ  
 マル酸モノエチルエステル；アクリル酸エチル/  
 フマル酸；エピクロルヒドリン/エチレンオキシ  
 ド；エチレン/プロピレン及びエチレン/無水マ  
 レイン酸のモノエチルエステル、の混合物；エチ  
 レン/プロピレン-g-無水フタル酸スルホニル  
 アジド；エチレン/プロピレン/5-エチリデン  
 -2-ノルボルネン-g-フマル酸、エチレン/  
 プロピレン/ジシクロペンタジエン-g-マレイ  
 ン酸モノエチルエステル、エチレン/プロピレン/  
 5-プロベニル-2-ノルボルネン-g-無水マ  
 レイン酸、エチレン/プロピレン/テトラヒドロ  
 インデン-g-フマル酸、エチレン/プロピレン/  
 1・4-ヘキサジエン/5-エチリデン-2-ノ  
 ルボルネン-g-フマル酸；エチレン/酢酸ビニ  
 ル/CO/メタクリル酸グリシジル、エチレン/  
 酢酸ビニル/CO/アクリル酸グリシジル、エチ  
 レン/アクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジ  
 ル、エチレン/アクリル酸メチル/アクリル酸グ  
 リシジル。

高ノッチ付アイゾッド値が特色である組成物の  
 延性の改良は、重合体成分中の接着部位の濃度並  
 びに分子量の尺度としての熔融粘度、及び効果的  
 な分散の限界内における分子量分布に凡そ比例す  
 る。高濃度の接着部位を利用する場合、2種の重  
 合体、即ち接着部位源としての一方の重合体及び  
 希釈剤としての他の重合体を一緒に混合すること  
 が一般に可能である。混合は重合体をマトリックス  
 樹脂と別々に又は組合せて混合することによつ  
 て達成でき、但し接着部位を含有する重合体は、  
 いずれか他の重合体と組合せる前にマトリックス  
 樹脂と混合する必要はない。エチレン/プロピレ  
 ン/ジエン重合体の場合、ASTMD1238に  
 従うが280℃及び全荷重2160gで測定した  
 時の熔融流れ0.5~400g/10分以上に相当  
 する分子量が効果的である。用いる重合体の種類  
 において、0.1以上~1000の熔融流れ範囲を  
 用いることができるが、0.5~100の範囲が好

適である。

理論によつて制限されはしないが、軟質相重合体は2相の界面又は表面でマトリックス樹脂に接着しなければならないと考えられる。接着の機構は十分理解できないが、水素結合から共有結合へ

更に、ノッチ付アイゾット試験は、組成物の延性を特徴づける。 $ft \cdot lb / 切欠きインチ$  ( $cm \cdot kg / cm$ ) で表現する場合、好適な重合体に対する形成したばかりの状態乾燥しているときのノッチ付アイゾット値は、少くとも式

$$B + 0.2 (1.09) C_1,$$

$$B + 2.0 (1.09) + 0.5 (2.7) (C_2 - 1.0),$$

$$B + 1.2.0 (6.5)$$

(上式中、Bはポリエステルまたはポリカーボネートのマトリックス重合体のノッチ付アイゾットであり、 $C_1$ は少くとも1種の重合体の2~10重量%であり、及び $C_2$ は少くとも1種の重合体の1.0~3.0重量%である。 $B + 1.2.0 (6.5)$ は3.0~4.0%の場合に適用できる)によつて表わされる値である。

一般に成形した乾燥状態でのノッチ付アイゾット値、少くとも $8 ft \cdot lb / インチ$  ( $4.3.4 cm \cdot kg / cm$ ) は従来法での材料で達成されるよりも低濃度値で容易に達成できることが発見された。

熱可塑性組成物の溶融流れは、ASTMD-1238に従い280℃及び2160g負荷で測定したとき0.01~2.0g/分の範囲である。粘度は非常に剪断力に敏感であるから、本発明の組成物は押出し処理に十分適している。

上記記述から、種々の重合体はマトリックス樹脂を強化するのに効果的でありそして実質的に多くの組合せが有用であることが明らかである。それ故に、組成物の成分の有用性に対する限界が他方の成分に依存するということは驚くべきことでない。例えば有効接着部位、例えば無水マレイン酸の濃度の下限は、多分それより効果の低い接着部位、例えばメタクリル酸よりも低いであろう。同様にマトリックス中のヒドロキシル及びカルボキシル末端基間のバランスは、少くとも1種の重

合体の異なる接着部位の相対有効性に影響するであろう。低モジュラス範囲の重合体又は重合体混合物は、高モジュラス範囲の重合体又は重合体混合物よりも有効である傾向をもち、接着部位が低濃度の場合に有用でありうる。ノッチ付アイゾット及び濃度間の関係を記述する方程式は、接着、モジュラス及び粒径の最適な組合せを有する重合体に対してのみ適用できる。更に本明細書に記述する混合物は混合物の成分がマトリックス樹脂中に同一の分離した粒子形で共存するときだけ有効であることも理解される。しかしながら、1種以上のそのような重合体混合物が強化熱可塑性組成物に存在しうる。

本発明の組成物は、1種又はそれ以上の通常の添加剤、例えば酸化、熱及び紫外線による劣化に対する安定剤及び防止剤；滑剤及び離型剤、染料及び顔料を含む着色剤、繊維状及び粒状の充填剤及び強化剤、核化剤、難燃剤などで変性されていてもよい。

安定剤は熱可塑性組成物の製造におけるどの段階でも組成物に導入することができる。好ましくは安定剤は、組成物を保護する前に起こる劣化の開始を予じめ排除するためのものも含まれる。そのような安定剤は組成物と親和性でなければなら

ない。粘度安定剤、例えばポリカルボジイミドも使用しうる。

本発明の材料に有用な酸化安定剤及び熱安定剤は一般に付加重合体に用いられるものを含む。それらは、例えば立体障害されたフェノール、ヒドロキノン、第2アミン及び種々のこれらの群の置換員及びその組合せを含む。

マトリックス樹脂の重量に基づいて例えば2.0%までの紫外線安定剤も一般に付加重合体に用いられるものであつてよい。紫外線安定剤の例は種々の置換レゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなどを含む。

適当な滑剤及び離型剤、例えば組成物の重量に基づいて1.0%までのそれはステアリン酸、ステアリルアルコール、ステアラミド；有機染料は、例えばニトロシンなど；顔料は、例えば二酸化チタン、硫化カドミウム、硫化セレン化カドミウム、フタロシアニン、ウルトラマリンブルー、カーボンブラックなど；組成物の重量に基づいて5.0%

までの繊維状及び粒状の充填剤及び強化剤は、例えば炭素繊維、ガラス繊維、無定形シリカ、アスベスト、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、炭酸マグネシウム、カオリン、チョーク、粉末石英、雲母、長石など；核化剤は、例えば滑石、弗化カルシウム、フェニルホスフィン酸ナトリウム、アルミナ及び微粉碎ポリテトラフルオールエチレンなどである。

難燃剤は1～10重量%の多価金属酸化物、例えば鉄、錫、アンチモン、亜鉛、銅、マグネシウム及び鉛の酸化物及び混合酸化物を、3～20重量%のハロゲン化芳香族及び脂環族化合物、例えばヘキサブromベンゼン、デクロラン・プラス (Dechlorane Plus<sup>®</sup>) (フッカー・ケミカル社 (Hooker Chemical Co.) から市販)、ハロゲン化ビスフェノールAの誘導体、例えばテトラブromビスフェノール-A-ジアセテトなどと組合せて包含する。ここに重量は組成物の重量に基づくものである。

着色剤 (染料及び顔料) は組成物の重量に基づいて約5.0重量%までの量で存在しうる。

本発明の強化組成物は、密閉系において多軸スクリュー押出し機、例えば一般に2～5個の混練ブロック及び少なくとも1個の逆ピッチを有して高剪断力を発生するウエルナー・フライデラー押出し機 (Werner Pfleiderer extruder)、又は他の通常のプラスチック処理装置、例えばブラベンダー (Brabender)、バンベリーミルなどを用いることによりポリエステル又はポリカーボネートと少なくとも1種の重合体とを均一な混合物に溶解混練することによつて製造できる。他にブレンドは溶液からの共沈、配合により又は成分の乾式混合と続くこの乾式混合物の押出しによる熔融成形加工により製造することができる。

実施例に記載する組成物は、ウエルナーフライデラーの二軸スクリュー押出し機で製造される。各成分をマトリックス樹脂の融点より5～100℃高い温度、好ましくは310℃以下、真空下に乾式配合し、押出す。この場合高温の方が有利に使用できる。2相系が故に融点プラス20℃未満の温度では不透明な押出し物を水浴中で冷却し、切断し、真空乾燥し、試験片に成形する。勿論これに対して多くの工程の変化が可能である。

強化された熱可塑性組成物の濃厚物を生成する

ことは望ましい。これは全組成物の重量に基づいて例えば約50重量%までの高濃度でマトリックス樹脂を少なくとも1種のランダム共重合体と混合することによつて達成される。望ましい濃厚物、例えば1～20重量%の少なくとも1種の重合体を含有する強化された組成物を製造するために、更なるマトリックス樹脂を組成物と混合する。

組成物の製造中に強化熱可塑性組成物の分子量を増加させることは有用であることが発見された。例示すれば、低分子量のマトリックス樹脂及び少なくとも1種のランダム共重合体の混合物は上述の如く可塑化装置で製造され、この時分子量は熔融物中で又はマトリックス樹脂の融点 (固相) 以下の高温で増加する。例えば熔融混練後、組成物を (1) 融点より約10～40℃高い温度及び約1～25 mmHg 絶対圧下に1時間までの間熔融物中に保持し、又は (2) 切断、急冷及び乾燥後の固相においてマトリックス樹脂の熔融温度より少なくとも15℃低い加温下に不活性な気体流中に少なくとも2時間維持する。

強化熱可塑性組成物は、熱可塑性物品の成形加工に用いられる通常の成形法により有用な物品、即ち成形部品、押出し成形品、例えば管、フィルム、板、繊維、配向繊維、積層物及び電線のコーティングに使用される。ここに「成形」とは加熱された塑性状態で混合物を変形することによつて物品を成形することを意味する。

本発明の組成物は多くの性質の際だつた組合せが特色であり、その第1はある量の少なくとも1種のランダム共重合体がマトリックス樹脂と共に存在する量を考えて際だつた靱性である。この異常なほどの高い靱性は大きい延性、ひつかきに対する低感受性を与え、成形部品に対する従来既知の組成物と比較したとき突発破壊に対するの感受性を非常に減少させる。射出成形された部品は、しばしば厚さが同一でなく、ひつかき傷、成形された半径の異なる切欠き及び成形による内部応力を有するかも知れない。更に配向効果は成形部品を通して種々の延性を誘起しうる。そのような成形部品を通して均一で高いノッチ付アイゾッド靱性値を維持することは、脆性破壊に対する抵抗性の改良された組成物を特徴づける。本組成物は、加工条件における僅かな変化の影響が組成物のロット量間の靱性に有意の変化を生じさせないほど十

分な靱性をもつ。

次の実施例により本発明を説明する。実施例中パーセントは断らない限り重量によるものとする。

強化されたポリエステルおよびポリカーボネートは次の如く製造する。

適当な割合で秤量した後ポリエチレン袋中でかきまぜることにより乾燥形のマトリックス樹脂と重合体とを混合する。次いで、ホッパーを窒素でガスシールし、真空孔を約25〜30インチの真空に保つた28mmウエルナーフライデラー押出し機中で混合物を混練する。押出し機のパレル温度は、マトリックス樹脂の融点より5〜約100℃高い範囲の熔融温度を与えるために該マトリックスのおよそ融点(±10℃、基準条件)に設定する。

押出し機を出る押出し物は水冷し、切断し、120℃で夜通し真空乾燥し、次いで成形する。試験棒 $\frac{1}{2} \times 5 \times \frac{1}{8}$ インチ(1.27×12.7×0.3175cm)は、マトリックス樹脂の融点より10〜30℃高い熔融温度において、3オンス及び6オンスの射出成形機で成形する。成形温度は、迅速射出及び20/20又は20/30成形サイクル〔ラム前進秒/保持秒〕に関して約90℃で※

※ある。ポリエチレンテレフタレートを含むいくつかの、組成物の場合、結晶化を保証するために140℃までの成形温度を用いる。成形された棒は、成形した乾燥状態において、次の試験法に従い試験する。

5 ノッチ付アイゾッド靱性：各端部において

ASTMD-256-56

引張り強さ：ASTMD-638-58T

伸び：ASTMD-638-58T

10 曲げ弾性率：ASTMD-790-58T

マトリックスの引張り弾性率：ASTMD-638-56T(乾燥)

重合体の引張り弾性率：ASTMD-882(相対湿度50%)

15 溶融流れ：ASTMD-1238-73条件G(特記しない場合)

粒径：ミクロトーム表面又は破面の電子顕微鏡写真

20 マトリックス樹脂及びマトリックス樹脂と関連して用いる重合体に関する情報は、それぞれ第1-A及び1-B表に示されている。以下用いる頭字語は第2表に示される。

第 1 - A 表  
マトリックス

実 施 例	マトリックス	化 学 組 成	固有粘度(a)
比較例A、1、2	1	ポリエチレンテレフタレート(2GT)オランダ国アスコ社(ASKO)から市販されているアーナイト(Arnite®)A200	1.0
3、4	2	ポリブチレンテレフタレート(4GT)ゼネラルエレクトリック社(General Electric Co.)から市販されているバロ(Valo®)310	1.1
比較例B、5、6	3	2GT	0.7
比較例C、7、8、9、10	4	4GT	0.9
比較例E、11、12	5	1・4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート/イソフタレート共重合体	0.8
比較例F、13	6	ゼネラルエレクトリック社から市販されているレクサン(Lexan®)121	0.5
比較例G、	7	70%マトリックス4、30%切断ガラス繊維	

23		24	
実施例	マトリックス	化学組成	固有粘度 <sup>(a)</sup>
比較例G、14、15、16	8	60%マトリックス4、30%切断ガラス繊維	
比較例H、	9	60%マトリックス4、40%ユニオンカーバイド社(Union Carbide)から市販のA187シラン0.5%で処理したインタース(Interpace)から市販のF-1ウラストナイト(Wollastonite)	
17	10	50%マトリックス4、40%マトリックス9の如きF-1ウラストナイト	
比較例I、	11	55%マトリックス4、30%切断ガラス繊維、4.5%アンチモンオキサイド、10%デカブロムビフェニルエーテル	
18	12	45%マトリックス4、残りマトリックス11と同じ	

(a) 下1桁までdl/gで表示

第 1 - B 表  
重 合 体

実施例	重合体	化学組成	熔融流れ (g/10分)
1、2、5	1	E/IBA/MAA78/12/10、リーズ(Rees)の米国特許第3264272号に従いZnで72%中和	約1(a)
3	2	E/MA/MAME42/54/4、グリーン(Greene)のベルギー国特許第818609号に従って製造	4(a)
4	3	重合体2、酢酸亜鉛で100%中和	
6	4	E/VA/GMA67/28/5、高圧ラジカル重合で製造	37(a)
7	5	E/VA/GMA67/28/5、重合体4と同様に製造	
8	6	E/VA/CO/GMA67/24/6/2、ハンマー(Hammar)の米国特許第3780140号に従って製造	78(a)
9、15	7	E/VA/CO/GMA68/20/9/2、重合体6と同様に製造	34(a)
10、16、17、18	8	E/MA/GMA、高圧ラジカル重合で製造	20~37(a)
11、12、13、14	9	E/P/1・4-ヘキサジエン/2・5-ノルボルナジエン-g-1.4%FA68/26/6/0.15、ケイウッド(Caywood)の米国特許第332360号に従って製造；但し種々の不飽和単量体を最高反応温度325~400℃で使用及び押出し機スクリーユ及びダイ間にケニクス社(Kenics Co.)製の如き静電気混合機を使用	3(b)

(a) ASTM D-1238に従い190℃及び全負荷2160g(条件E)で測定。

(b) ASTM D-1238に従い280℃及び全負荷2160gで測定。

第 2 表  
頭 字 語 の 表

E	エチレン
I B A	アクリル酸イソブチル
M A A	メタクリル酸
M A	アクリル酸メチル
M A M E	無水マレイン酸モノエチル
V A	酢酸ビニル
C O	一酸化炭素
G M A	メタクリル酸グリシジル
F A	フマル酸
P	プロピレン
- g -	グラフト

#### 実施例 1～18

上記方法に従つて製造されるこれらの実施例を第3表に示す。

比較例Aは市販の比較的高い分子量のポリエチレンテレフタレートから成形した。実施例1及び2は30重量%まで重合体を添加したときのノッチ付アイゾットの急激な増加で特徴づけられる延性の増加を示す。同様の効果はポリエチレンテレフタレートに2種の更なる重合体を添加した場合にも示される(実施例3及び4)。

比較例Aよりも実質的に低い固有粘度を有する

比較例Bで製造した実施例5は、実施例2と比較した場合、低分子量材料が高分子量材料よりも強化することが難しいという一般的な事実を示す。異なる試料量のマトリックス3で製造した実施例6は、実施例3及び4と同様に、効果的な接着部位を有する軟質サイトによる実質的な強化を示す。

実施例7～10は、いくつかの異なる重合体を用いることによる実施例3及び4のものよりも低分子量のポリブチレンテレフタレートの強化を示す。

実施例11及び12はポリエステル共重合体の強化を示す。同一の強化剤を用いてポリカーボネート重合体(実施例13)の靱性を比較例Fと比較して改良する。2ミルの切欠きを有する比較例よりも高ノッチ付アイゾットが特色である延性の改良はこの実施例において特に重要である。

実施例14～16は、比較例Gとの比較においてガラス強化材料の強化を示す。実施例17は比較例Hとの比較において鉱物を充填した材料の強化を示す。実施例18は、比較例Iとの比較においてガラスで強化された難燃ポリエステルの難燃性を示す。実施例18の難燃性の程度は、アンダーライターズ研究所(Underwriters Laboratory)の試験法UL94に従い、 $\frac{1}{8}$ インチ(0.1588cm)部分でV-0の評価を与える試験により表示される。実施例14～18は、真空部分を備えた2インチのシングルスクリュー押出し機を用い、強化添加材及び難燃添加剤を強化されたポリエステルに混入することによつて製造した。

第 3 表

実施例	マト リックス	重合体 又は混 合物	重合体 濃度 (%)	N. I. (a) (ft. lbs./インチ) (cm · kg/cm)	T. S. (M.p.s.i.) (kg/cm)	伸 長 (%)	曲げ弾性率 (M.p.s.i.)(kg/cm)	重合体引張り弾性率 (M.p.s.i.)(kg/cm)	分散重 合体の 粒徑 (ミク ロン)
比較例A	1	1	20	4.3/3.9(23.2/21.2)	7.3(515)	68	260(18330)	17000(1199)	≤1
	1	1	20	4.3/3.9(23.2/21.2)	7.3(515)	68	260(18330)	17000(1199)	≤1
	2	1	30	23.1/16.1(125/87)	5.6(395)	160	200(14100)	17000(b)(1199)	≤1
	3	2	20	9.0/12.8(49/70)	5.4(381)	122	280(19740)	240(16.9)	≤1
	4	2	3	17.8/18.2(97/99)	5.0(353)	67	220(15510)		≤1
比較例B	3	—	—	0.5(2.7)					—
	5	3	1	20	1.7/1.9(9.2/10.3)	7.4(522)	13	17000(1199)	≤1
	6	3	4	20	17.7/15.8(96/86)	6.3(444)	170	270(19035)	≤1
比較例C	4	—	—	0.6/0.6(3.3/3.3)	8.3(585)	56(c)	350(24675)		—
	7	4	5	20	11.8/10.8(64/57)	5.2(367)	40	230(16215)	≤1
比較例D	4	—	—	0.6/0.6(3.3/3.3)	8.2(578)	13(c)			—
	8	4	6	13	8.0/7.3(43/40)	6.0(423)	75		≤1
	9	4	7	13	9.2/8.2(50/45)	6.1(430)	50		≤1
	10	4	8	14.3	12.3/11.9(67/65)	5.5(388)	15	240(16920)	1460(108)
比較例E	5	—	—	0.9/0.9(4.9/4.9)	7.2(508)	228	250(17625)		0.1~ 0.5
	11	5	9	10	16.5/16.2(90/88)	5.3(374)	317	220(15510)	≤1
	12	5	9	20	18.4/15.7(100/85)	4.2(396)	222	160(11280)	≤1

(14)

特公 昭59-28223

28

27

マト リックス 実施例	重合体 又は混 合物	重合体 濃度 (%)	N. I. (a) (ft. lbs./インチ) (cm · kg/cm)	T. S. (M p. s. i.) (kg/cm <sup>2</sup> )	伸 長 (%)	曲げ弾性率 (M p. s. i.)(kg/cm <sup>2</sup> )	重合体引張り弾性率 (M p. s. i.) (kg/cm <sup>2</sup> )	分散重 合体の 粒径 (ミク ロン)
比較例F	6	—	1 6(d), (e)( 8 7 )	9.5(d)( 6 7 0 )	1 0 0(d)	3 4 0(d)(2 3 9 7 0)	—	—
1 3	6	9	1 1.3/10.8(f)( 6 1/5 9 )	6.0( 4 2 3 )	7 4	2 3 0( 1 6 2 1 5 )	—	≤ 1
比較例G	7	—	1.5/1.9( 8.1/10.3 )	18.5( 1 3 0 4 )	2.9	1 1 6 0( 8 1 7 8 0 )	—	—
1 4	8	9	3.0/3.5( 1 6.3/19.0 )	14.3( 1 0 0 8 )	3.3	9 6 0( 6 7 6 8 0 )	—	≤ 1
1 5	8	7	2.8/3.1( 1 5.2/16.8 )	15.7( 1 1 0 7 )	3.0	9 8 0( 6 9 0 9 0 )	—	≤ 1
1 6	8	8	3.0/3.5( 1 6.3/19.0 )	15.8( 1 1 1 4 )	3.2	9 9 0( 6 9 9 7 5 )	—	≤ 1
比較例H	9	—	0.6/0.6( 3.3/3.3 )	10.3( 7 2 4 )	2.1	1 2 6 0( 8 8 8 3 0 )	—	—
1 7	10	8	1.2/1.2( 6.5/6.5 )	7.4( 5 2 2 )	3.1	1 0 4 0( 7 3 3 2 0 )	—	≤ 1
比較例I	11	—	1.5/1.6( 8.1/8.7 )	19.0( 1 3 4 0 )	2.0	1 3 4 0( 9 4 4 2 0 )	—	—
1 8	12	8	2.6/2.8( 1 4.1/15.2 )	15.0( 1 0 5 8 )	2.5	1 1 0 0( 7 7 5 5 0 )	—	≤ 1

(a) 1 0 ft · lbs / インチ ( 5 4 cm · kg / cm ) 又はそれ以上のノッチ付アイゾット値を有する試料は完全に破断しない。  
斜線(左側)の値は棒のゲート端 ( gate end ) 及び斜線下(右側)の値は棒のフア一端 ( far end ) での値を示す。

(b) 成形温度 1 4 0 °C で成形。

(c) 別の成形物は延伸のバラツキを示す。

(d) 文献値から。

(e) 切欠き 2 ミル ( 0.0508 mm ) の場合 1.6 / 1.6 ( 8.7 / 8.7 )。

(f) 切欠き 2 ミル ( 0.0508 mm ) の場合 8.8 / 9.1 ( 48 / 49 )。



## 実施例 19

本実施例は1・4-ポリブチレングリコールテレフタレート(マトリックス4)及びエチレン/アクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジルの共重合体(重合体8)の組成物の押出し及び延伸を示す。

マトリックス4の87重量%及び重合体8の13重量%の組成物をフィルムの形に押出した。組成物は、スターリング(Sterling)押出し機を用い、約295℃に保つた8インチ(20.32cm)の広幅ジョンソндаイ(Johnson die)を通して260℃(筒の最初の端)~285℃(筒のダイ端)の温度で押出した。熔融したフィルムを、約70℃の温度に保つた回転している(約15フィート/分、4.572m/分)急冷ドラムの表面上に押出した。厚さ10ミル(250μ)の注意フィルムを均一に急冷するためにフル・ワイヤ・エレクトロスタティック・ピンニング(full wire electrostatic pinning)を使用した。キャストフィルムから切断した4×4インチ(10.16×10.16cm)のシートを約230℃の温度で互いに直角方向に同時に2.5倍に延伸し(T.M. ロング社(Long Co.)延伸機使用)次いで200℃の炉内の枠で熱固定した。キャストフィルムはすべての方向に均一に延伸した。キャストフィルム及び延伸したフィルムに対して次の物理性を測定した。

引張り強さ(psi)(kg/cm<sup>2</sup>)—ASTMD—

882

引張り弾性率(psi)(kg/cm<sup>2</sup>)—ASTMD—882

破断時伸び(%)—ASTMD—882

空気入りボール衝撃抵抗性—ASTMD—3099

引き裂き、開始(°/ミル)—ASTMD—1004

引き裂き、伝播(°/ミル)—ASTMD—1992

密度(傾斜管法)(°/cc)—ASTMD—1505

酸素透過速度(cc・ミル/100in<sup>2</sup>・24時間・気圧)—ASTMD—1434

100%のマトリックス4から押出した比較例フィルムは、上記組成物に対して上述したものと同一の方法でキャストした。上述の物理性は、比較例キャストマトリックス4フィルム、組成物からのキャストフィルム及び組成物の延伸フィルムに対して測定した。物理性を第4表に示す。注造100%マトリックス4の比較例フィルムは本実施例の組成物に関して用いた条件下に延伸できないことがわかった。

他のキャストフィルムの試料は、約210℃に加熱した炉内で約40秒間予加熱した後、深さ1.5インチ(3.81cm)、直径5インチ(12.7cm)の皿の形に熱成形した。なお皿の型の雄の部分は約200℃に、雌の部分は約160℃に加熱した。

第 4 表

フィルム の 記 述	引張り強さ (psi) (kg/cm <sup>2</sup> )	引張り弾性率 (psi) (kg/cm <sup>2</sup> )	破断時伸び (%)	衝 撃 (kg·cm/ミル)
100%マトリックス 4キャストフィルム (比較例)	5500 (388)	222000 (15651)	388	1.42
実施例19 混合物キャストフイ ルム	3500 (247)	135000 (9518)	433	1.69
実施例19 混合物延伸フィルム	14500 (1022)	270000 (19035)	89	4.52

フィルム の 記 述	引き裂き開始 (g/ミル)	引き裂き伝播 (g/ミル)	密 度 (g/cc)	酸素透過性(a)
100%マトリックス 4キャストフィルム (比較例)	514	30	1292	11.2
実施例19 混合物キャストフイ ルム	337	46	1242	高 い
実施例19 混合物延伸フィルム	382	4	1294	10.8

(a) cc・ミル/100in<sup>2</sup>・24時間・気圧